



PCT/FR 98/02920  
09/622448  
25 JAN. 1999

FR98/2920  
#7

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 01 FEB 1999  
SECTION WIPO PCT

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le ..... 11 JAN. 1999 .....

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine Planche'.

Martine PLANCHE

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

**cerfa**  
N° 55 -1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

17 FEV 1998

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 01902

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75

17 FEV 1998

DATE DE DÉPÔT

### 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

brevet d'invention  demande divisionnaire



certificat d'utilité  transformation d'une demande de brevet européen

Établissement du rapport de recherche

différé  immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance  oui  non

### Titre de l'invention (200 caractères maximum)

"Composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils, articles comportant cette composition et leur procédé de préparation"

### 3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

CFPI INDUSTRIES

Société anonyme

Nationalité (s) française

Adresse (s) complète (s)

Pays

28 Boulevard Camélinat  
92233 GENNEVILLIERS

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

### 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui

non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

### 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

### 6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

### 7 DIVISIONS antérieures à la présente demande

date

n°

date

### 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

G. KOCH (N° 92-1128)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR  
(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

**98 01902**

TITRE DE L'INVENTION :

"Composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils, articles comportant cette composition et leur procédé de préparation"

La Demandante  
**CFPI INDUSTRIES**

ayant pour mandataire:

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Cabinet PLASSERAUD  
84, rue d'Amsterdam  
75440 PARIS CEDEX 09

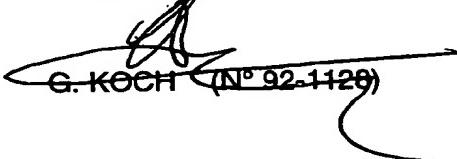
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

- 1) SCHAPIRA Joseph  
32 rue Miollis  
75015 PARIS
- 2) DRONIOU Patrick  
5 ter rue Tilly  
92 700 COLOMBES
- 3) GUILLOU Loïc  
25 A, rue Derain  
78400 CHATOU
- 4) STOIANOVICI Gabriela  
2 rue du Général Leclerc  
95210 SAINT-GRATIEN
- 5) DELALANDE Patrick  
35 rue du Château  
77400 DAMPMART

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

PARIS, le 23 mars 1998

  
G. KOCH (N° 92-1126)

**COMPOSITION OU PRÉMÉLANGE À BASE D'INHIBITEURS DE  
CORROSION VOLATILS, ARTICLES COMPORTANT CETTE COMPOSITION  
ET LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION**

5 L'invention a pour objet une composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils.

10 Elle vise également les emballages à base de polymères et dont l'un des composants est constitué par cette composition ou prémélange, ainsi que le procédé de préparation de ces emballages qui comprennent notamment les pellicules d'emballage à base de polymères ainsi que les emballages construits à partir de plaques et autres pièces à base de polymères.

15 Elle vise enfin l'utilisation des susdits composition et emballages pour la protection de pièces métalliques contre la corrosion.

20 Il est connu d'utiliser des inhibiteurs de corrosion volatils lorsqu'il s'agit de protéger contre la corrosion des pièces métalliques sensibles à la corrosion, notamment celles qui sont en acier doux à basse teneur en carbone et qui, une fois usinées, sont expédiées telles quelles à leur lieu de destination par container maritime en vue d'une finition sur place, notamment par peinture; les risques de corrosion sont alors considérables, notamment lorsque les 25 pièces en question sont acheminées vers les zones chaudes et humides.

30 Les inhibiteurs de corrosion volatils offrent, dans ces conditions, une très bonne protection contre la corrosion et présentent l'avantage de permettre d'éviter d'avoir recours aux techniques conventionnelles de protection des pièces métalliques; ces techniques conventionnelles consistent en l'application de peintures, vernis, plastiques, cires, graisses et huiles qu'il convient d'éliminer avant la finition sur place, ce qui entraîne des 35 coûts supplémentaires et des pollutions.

Les inhibiteurs de corrosion volatils, généralement désignés par ICV, mettent en œuvre des additifs dont la tension de vapeur peut être considérée comme non négligeable à la température d'utilisation, (par exemple, de l'ordre de 5  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$  mm Hg, à 20 °C), et qui sont capables d'inhiber la corrosion des métaux.

Ces ICV agissent grâce au fait qu'ils sont véhiculés sous forme de vapeur jusqu'à la surface métallique à protéger, pour y être adsorbés ou bien dissous dans une 10 éventuelle eau de condensation.

On connaît également des produits qui sont classés par extension dans les ICV en raison du fait qu'un de leurs produits de réaction présente une tension de vapeur adéquate. Ainsi, par exemple, le nitrite de sodium, en 15 présence d'ions d'ammonium, peut former du nitrite d'ammonium qui est relativement volatile. Le nitrite de sodium de départ est alors considéré comme un ICV.

Lorsque les pièces métalliques à protéger sont emballées dans des pellicules, les ICV sont incorporés dans 20 la matière constitutive de ces pellicules; étant donné que ces pellicules peuvent se trouver en contact direct avec la surface des pièces à protéger, des inhibiteurs de corrosion agissant par contact sont également incorporés dans la masse constitutive de ces pellicules.

Les avantages de cette technique de protection par 25 emballage dans une pellicule contenant des ICV résident dans une grande facilité de mise en œuvre et une protection globale étant donné que les vapeurs pénètrent dans les endroits les plus inaccessibles des pièces de formes complexes sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à un nettoyage ou à une préparation préalable, toute opération de déprotection et toute pollution étant par ailleurs éliminées.

Pour incorporer les ICV dans la masse constitutive 30 des pellicules ou autres articles d'emballage qui sont

souvent à base de polymères thermoplastiques, il est connu de réaliser des mélanges directs des poudres d'ICV avec les polymères et de former directement par extrusion ou soufflage des pellicules d'emballage ou des pièces massives telles que des plaques.

A la température d'extrusion qui est d'environ 160°C pour le polyéthylène basse densité et de 240°C pour le polypropylène, les ICV ont une volatilité extrêmement importante qui conduit, dans le cas de la fabrication d'une pellicule, à l'apparition d'une forte porosité et à un fort risque de dégradation et/ou de décomposition avec élimination d'au moins une partie des ICV. L'efficacité du point de vue anticorrosion de telles pellicules est donc fortement diminuée par suite de la perte de matières actives.

Pour remédier à cet inconvénient, c'est-à-dire pour limiter la perte en ICV pendant la préparation proprement dite des articles d'emballage, il a été proposé d'avoir recours à des prémélanges contenant les ICV, c'est-à-dire à des concentrés de matière active dispersée dans des supports tels que des polymères, des solvants et des plastifiants; les préparations à base de polymères (Brevet BR-A-9001035) présentent l'avantage général d'être homogènes et de manipulation facile; ces préparations sont ensuite incorporées dans les polymères en vue de la préparation des articles d'emballage.

Etant donné, toutefois, que les températures utilisées au moment de la préparation des préparations sont souvent supérieures à 150°C, on assiste à la dégradation au moins partielle desdits préparations; ainsi et à titre d'exemple, on signale que le nitrite de dicyclohéxylamine, mélangé et extrudé avec du polyéthylène à 160°C, conduit à des granulés de préparation qui présentent une coloration jaune foncé, caractéristique d'une forte dégradation, c'est-à-dire d'une perte d'activité.

Pour éviter ces dégradations excessives à la chaleur, on a proposé d'avoir recours à des préférences liquides, à base d'huile, qui ne nécessitent pas de passage à des températures élevées lors de leur fabrication (brevet 5 US-A- 4 913 874).

Mais étant donné que les ICV sont peu fréquemment solubles dans ces milieux huileux, il s'ensuit une hétérogénéité des préférences obtenus et l'apparition de difficultés dues à des sur-concentrations ou des sous-concentrations locales lors de leur incorporation ultérieure dans les polymères à partir desquels sont constitués les articles d'emballage finis.

On a également proposé de remédier à cet inconvénient en ayant recours à des préférences liquides sous forme de solutions solvantées ou huileuses comportant les ICV, préférences qui ne sont pas incorporés dans les films plastiques lors de l'extrusion, mais appliqués sur ces films par pulvérisation, formant ainsi, après l'évaporation du solvant, soit une couche poudreuse d'ICV (brevet DE 10 3 417 149 A1), soit une couche huileuse contenant les ICV (brevet GB 2 188 274 A).

L'inconvénient de ces préférences réside dans le fait que les ICV ne sont pas emprisonnés dans une matrice imposant une libération lente, la protection obtenue étant donc de courte durée. Par ailleurs, l'adhérence des couches déposées sur les pellicules est faible et conduit à des pertes lors des manipulations et à l'obligation de nettoyer les pièces devant être protégées, ce que l'on veut précisément éviter.

30 L'invention a pour but, surtout, de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et de fournir une composition à base d'ICV, ou préférence, répondant mieux que celles qui existent déjà aux divers désiderata de la pratique.

35 Et la Société Demandante a eu le mérite de

trouver, à l'issue de recherches approfondies, que ce but était atteint dès lors que l'on fait comporter à une composition à base d'inhibiteurs de corrosion volatils, des agents structurants propres à permettre la préparation d'un prémélange à des températures suffisamment basses pour limiter au maximum la libération et/ou la dégradation des ICV pendant cette préparation.

En conséquence, la composition à base d'inhibiteurs de corrosion volatils ou prémélange, conforme à l'invention, est caractérisée par le fait qu'elle comporte une quantité efficace d'au moins un agent structurant, constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 5 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C, ce grâce à quoi la libération et/ou la dégradation des ICV au moment de la formation de la composition ou prémélange est limitée au maximum.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition ou prémélange conforme à l'invention comprend de 1 à 80%, de préférence de 20 à 60% en poids d'au moins un inhibiteur de corrosion volatile et de 20 à 99%, de préférence de 40 à 80% d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la composition ou prémélange conforme à l'invention comprend au moins un agent structurant choisi dans le groupe de ceux comprenant les composés aliphatiques et/ou résineux, solides ou pâteux, à bas point de fusion compris entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition ou prémélange conforme à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant les composés organiques aliphatiques mono ou polyfonctionnels, linéaires et/ou peu ramifiés avec des chaînes hydrocarbonées ayant au moins 10 atomes de carbone, dont notamment:

- les acides mono- ou dicarboxyliques, éventuellement oxydés, saturés ou insaturés, leurs esters et leurs sels,

5 - les acides phosphoriques, sulfoniques et phosphoniques, leurs esters avec les alcools et leurs sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, de zinc, d'aluminium et/ou d'amines organiques,

10 - les composés cycliques ou acycliques du groupe comprenant les lactones, les cétones, les aldéhydes, les amides et les acétals,

15 - les alcools supérieurs, primaires ou secondaires, cycliques ou acycliques, éventuellement polyalcooxylés, à chaîne hydrocarbonée ayant au moins 10 atomes de carbone,

- les hydrocarbures aliphatiques linéaires et/ou peu ramifiés, notamment les paraffines et les isoparaffines,

15 - les polyoléfines et leurs copolymères à faibles masses moléculaires de 3000 à 20000 g/mole.

- les polyglycols, notamment les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de 2000 à 10000 g/mole.

20 Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition ou prémélange conforme à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant les composés résineux ayant une structure polymérique et/ou cyclique et pouvant contenir, en proportion minoritaire, des dérivés aromatiques et des terpènes cycliques.

25 Selon un autre mode de réalisation avantageux de la composition ou prémélange conforme à l'invention, l'agent structurant est choisi dans le groupe de ceux identifiés dans le tableau A ci-après et dont certains sont des cires d'origine naturelle ou synthétique.

TABLEAU A

5

Origine de l'agent structurant	Nature chimique majoritaire de l'agent structurant	Nom de l'agent structurant	Point de fusion (°C)	Densité à 25°C ASTM D 1298	Indice de pénétration à 25°C ASTM D 1321
Naturelle	Ester (cirotate de myricyle)	Carnauba	83-86	0,995	---
	Ester (palmitate de myricyle)	Cire d'abeilles	62-65	0,955	---
Minérale	Hydrocarbures paraffiniques (mélange)	Paraffine	50-60	0,900	15
	Hydrocarbures isoparaffiniques et naphténiques	Micro-cristalline	69	0,930	29
Synthétique	Polyéthylène	Cire de polyéthylène	88	0,930	6,5
	Hydrocarbures isoparaffiniques oxydés	Micro-cristalline oxydée	85	---	13
	Ester phosphorique d'alcools gras C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub>	---	83-89	0,998	---
	Polyéthylèneglycol	Polyéthylèneglycol 4000	57-59	1,112/99°C	---

10

Selon un autre mode de réalisation avantageux, la composition ou prémélange conforme à l'invention comprend au moins un inhibiteur de corrosion volatile choisi dans le groupe comprenant:

15

20

- les dérivés azotés et notamment, d'une part, les amines aliphatiques, aromatiques, acycliques ou cycliques dont la dicyclohéxylamine, la cyclohéxylamine, la morpholine, la diisopropylamine et la benzylamine, leurs sels organiques dont les benzoates, carbamates, laurates, caprylates, succinates ou minéraux dont les nitrites, nitrates, carbonates, phosphates, phosphites et, d'autre part, les hétérocycles dont l'imidazole et ses dérivés, les

triazoles et leurs dérivés, ainsi que l'hexaméthylène-tétramine,

- les dérivés oxydo azotés dont les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux de l'acide nitreux et

5 - les dérivés benzoïques de ces métaux tels que le benzoate de sodium.

Il est possible de faire comporter à la composition ou prémélange conforme à l'invention un ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe comprenant:

10 - les agents antioxydants et/ou inhibiteurs de dégradation dont le bis-phénol A, le butyl-hydroxy-toluène, le di-tert-butyl-phosphite, le trinonyl-phénoxy-phosphite, le dilauryl-thio-dipropionate,

15 - les agents anti-UV absorbeurs dont les benzotriazoles, triazines, hydroxybenzophénones et inhibiteurs radicalaires dont les AES ou Amines à Empêchement Stérique et HALS ou "Hindered Amine Light Stabilizer" en langue anglaise,

20 - les agents antistatiques externes dont les éthers phosphoriques d'alcools éthoxylés et les chlorures d'amines éthoxylées, ou internes dont les amines grasses éthoxylées, les polyols éthoxylés et les alkylsulfonates,

25 - les agents lubrifiants externes ou internes dont les paraffines, les alcools gras, les acides gras, les esters d'acides et d'alcools gras et les amides,

- les agents plastifiants dont le dioctylphthalate, le tricrésylphosphate et les diesters d'acides aliphatiques,

- les pigments minéraux dont  $PbSO_4$ ,  $PbCrO_4$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ , les pigments organiques dont les dérivés azoïques, phtalocyanines ou antraquinoniques et

30 - les agents ignifugeants dont les composés bromés et chlorés du phosphore, les hydrures des composés d'Al, Mg et Zn, ainsi que les oligomères époxy.

35 Ces adjuvants peuvent aussi être ajoutés seulement au moment de l'incorporation de la composition dans le

polymère à partir duquel sont fabriquées les emballages conformes à l'invention.

Ces emballages sont caractérisés par le fait que l'un de leurs composants est constitué par la composition ou 5 prémélange conforme à l'invention et qu'ils sont préparés à partir d'au moins un polymère qui entre pour au moins 50% en poids dans leur constitution.

Les susdits polymères qui entrent pour au moins 50% en masse dans la constitution des emballages peuvent être 10 choisis parmi ceux du groupe comprenant:

- les polyoléfines dont les polyéthylènes, le polypropylène, le polybutène et leurs copolymères avec un ou plusieurs monomères insaturés dont l'acétate de vinyle, l'acide acrylique et ses esters avec des alcools à courte 15 chaîne carbonée,

- le polychlorure de vinyle et ses copolymères, les copolymères acryliques et leurs dérivés, et

- les polyamides, les polystyrènes, les polycarbonates, les polyesters, les polyuréthanes, les caoutchoucs 20 dont le caoutchouc naturel, le styrène-butadiène et le polychloroprène.

Ces emballages dans la constitution desquels entre la composition ou prémélange conforme à l'invention comprennent, non seulement les pellicules souples ou 25 rigides, éventuellement rétractables, mais également d'autres éléments dont notamment des fils, des tubes éventuellement mis en forme et des plaques, éventuellement alvéolaires, à partir desquels il est possible de constituer un conditionnement comprenant une cavité plus ou moins étanche remplie d'une atmosphère confinée contenant des ICV 30 en provenance de la composition ou prémélange; c'est dans cette cavité que sont disposées les pièces métalliques à protéger contre la corrosion.

Les emballages peuvent être constitués par des 35 pellicules simples, mais également par des assemblages de

plusieurs des susdits éléments, ces assemblages étant effectués par mise en oeuvre de tout procédé approprié dont l'agrafage, le sertissage, le thermoformage, le pelliplaque ou la fabrication des blisters.

5 Les plaques précédemment mentionnées peuvent être obtenues à partir de deux pellicules conformes à l'invention, en laissant un espace entre ces pellicules, cet espace pouvant se présenter sous forme d'alvéoles, ou d'un lacis ondulé obtenu à partir d'une troisième pellicule, 10 l'ensemble ayant l'apparence d'un carton ondulé.

15 Les emballages constitués à partir desdites plaques, peuvent présenter des canaux de communication de l'intérieur de la cavité délimitée par l'emballage avec l'extérieur, ces canaux ayant un diamètre inférieur à un millimètre en général, autorisant ainsi le passage d'un flux limité d'air seulement.

Les canaux de communication en question sont établis au moment de la fabrication des emballages comportant la composition conforme à l'invention ou après.

20 Le procédé de préparation de ces emballages comporte successivement une étape de préparation de la composition ou prémélange conforme à l'invention et une étape subséquente au cours de laquelle le prémélange est incorporé à un des susdits polymères, l'emballage proprement dit étant obtenu notamment par extrusion ou soufflage, ou par injection à 25 partir du mélange comprenant le prémélange et le polymère.

Les emballages en question sont utilisés pour le transport de pièces métalliques sensibles à la corrosion sans qu'il soit appliqué un traitement de protection à ces 30 pièces.

L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui concernent des modes de réalisation avantageux.

En vue de la préparation d'un ICV, 70 g de nitrite de sodium, 17,5 g de benzotriazole et 12,5 g de benzoate d'ammonium sont mélangés puis micronisés dans un microniseur à jet d'air pour donner 100 g de mélange poudreux homogène désigné par 1a et ayant une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 15  $\mu\text{m}$ ; cette poudre constitue un ICV.

5 Dans une cuve chauffante munie d'une agitation tournante et raclante, 226 g de la paraffine définie dans le tableau A sont fondus à 65°C, puis 100 g de poudre 1a sont incorporés dans la masse fondues et soigneusement dispersés.

10 On ajoute ensuite 2 g d'agent anti-UV (commercialisé sous la marque TINUVIN 622 LD par Ciba Geigy), 2 g d'agent antioxydant - inhibiteur de dégradation (commercialisé sous la marque CHIMASSORB 944 LD par Ciba Geigy) et 3 g de colorant jaune Colour Index PY10401/70.

15 La dispersion est réalisée sous agitation à une vitesse comprise entre 300 à 500 tours/minute, pendant 10 minutes.

20 Les 333 g du mélange ainsi obtenu qui constitue un prémélange 1b, sont déversés pour refroidissement sur une écaillouse de laboratoire maintenue à 10°C, puis découpés en écailles de dimension comprise entre 0,5 et 10 mm.

25 300 g de prémélange 1b sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ( $d=0,920 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité IF=2 g/10 minute), le mélange étant extrudé à 140°C et en une minute dans une extrudeuse-filmeuse monovis, ce qui fournit une pellicule tubulaire désignée par 1c, jaune transparent, de  $90\pm10 \mu\text{m}$  d'épaisseur; cette pellicule est efficace contre la corrosion des métaux ferreux.

30 L'efficacité de cette pellicule du point de vue de la protection contre la corrosion a été testée sur des éprouvettes sous forme de plots en acier doux; le test utilisé correspond à la norme nord-américaine FED-STD 101, méthode 4031B.

Cette méthode d'essai consiste à disposer un plot d'acier dans une atmosphère confinée chargée d'ICV libéré à partir de la pellicule, puis à provoquer par refroidissement contrôlé une condensation à la surface du plot afin de provoquer une éventuelle rouille après un temps déterminé. Le degré d'enrouillement indique l'efficacité anti-corrosion de la pellicule de protection à l'égard du matériau constituant le plot.

A l'issue de ce test, on constate que le plot en acier protégé par la pellicule 1c présente un léger tâchage sur environ 30% de sa surface; il n'y a donc pas eu de corrosion.

Le même test a été réalisé à titre de comparaison en utilisant une pellicule "témoin" désignée par 1d. La pellicule témoin 1d est identique en tous points à la pellicule 1c, hormis le fait qu'elle ne contient pas l'ICV identifié plus haut; les 100 g de mélange 1a sont remplacés, lors de la fabrication du pré-mélange, par 100 g de charge minérale à base de carbonate de calcium. A l'issue du test, le plot protégé par la pellicule témoin 1d est complètement attaqué: on observe de nombreuses piqûres et de la rouille sur 100% de sa surface de contact avec l'atmosphère confinée.

#### EXEMPLE 2

En vue de la préparation d'un ICV, 50 g de benzoate d'ammonium, 25 g d'aminotriazole et 25 g d'hexaméthylène-tétramine sont mélangés puis micronisés dans un microniseur à jet d'air pour donner 100 g de mélange poudreux homogène désigné par 2a et ayant une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 15  $\mu\text{m}$ .

Dans une cuve chauffante munie d'une agitation tournante et raclante, 235 g de la cire de Carnauba identifiée dans le tableau A sont fondus à 90°C, et 100 g de poudre 2a sont incorporés dans la masse fondues et

soigneusement dispersés.

La dispersion est réalisée sous agitation à une vitesse comprise entre 300 à 600 tours/minute, pendant 5 minutes.

5 Les 335 g de prémélange 2b ainsi obtenu sont déversés pour refroidissement sur une écailleuse de laboratoire maintenue à 15°C, puis découpés en écailles de dimension comprise entre 0,5 et 10 mm.

10 300 g de prémélange 2b sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,1 kg de polyéthylène basse densité ( $d=0.920 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité  $IF=2 \text{ g/10 minutes}$ ) et 0,6 kg de copolymère éthylène/acétate de vinyle (commercialisé sous la marque ESCORÈNE ULTRA par Exxon), 0,1 g d'agent anti-UV (commercialisé sous la marque TINUWIN 15 622 LD par Ciba Geigy), 0,1 g d'agent antioxydant - inhibiteur de dégradation (commercialisé sous la marque CHIMASSORB 944 LD par Ciba Geigy), et 3 g de colorant jaune de marque Colour Index PY10401.

20 L'ensemble est extrudé à 120°C et en une minute dans une extrudeuse-filmeuse monovis, ce qui fournit une pellicule tubulaire désignée par 2c, jaune transparent, de  $90\pm10 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

25 L'efficacité de cette pellicule contre la corrosion des métaux ferreux a été démontrée par mise en oeuvre du test décrit dans l'exemple 1.

30 A l'issue de ce test, le plot d'acier protégé par la pellicule conforme à l'invention présente seulement un tâchage léger mais acceptable sur environ 10% de sa surface, alors que celui protégé par la pellicule témoin présente de nombreuses piqûres et de la rouille sur 100% de sa surface.

### EXEMPLE 3

35 En vue de la préparation d'un ICV, 75 g de benzotriazole, 15 g de tolyltriazole et 10 g de benzoate d'ammonium sont mélangés puis micronisés dans un microniseur

à jet d'air pour donner 100 g de mélange poudreux homogène désigné par 3a et ayant une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 15  $\mu\text{m}$ .

5 Dans une cuve chauffante munie d'une agitation tournante et raclante, 230 g de la cire microcristalline identifiée dans le tableau A sont fondus à 75°C, puis 100 g de poudre 3a sont alors incorporés à la masse fondues et soigneusement dispersés.

10 On ajoute 3 g de colorant vert Colour Index PG 7 (pigment azoïque).

La dispersion est réalisée sous agitation à une vitesse comprise entre 300 à 500 tours/minute, pendant 10 minutes.

15 Les 333 g de pré-mélange 3b ainsi obtenu sont déversés pour refroidissement sur une écaillouse de laboratoire maintenue à 10°C, puis découpés en écailles de dimension comprise entre 0,5 et 10 mm.

20 300g de pré-mélange 3b sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ( $d=0,920 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité  $IF=2 \text{ g/10 minutes}$ ), l'ensemble étant extrudé à 140°C et en une minute dans une extrudeuse-filmeuse monovis, ce qui fournit une pellicule tubulaire désignée par 3c, vert transparent, de  $90\pm10 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

25 Cette pellicule est efficace contre la corrosion des alliages à base de cuivre.

Son efficacité a été testée par essai à la thioacétamide sur des éprouvettes en cuivre de pureté électrolytique, selon la norme suisse SN 289 650.

30 Pour ce faire, on dispose un plot de cuivre dans une cavité remplie d'une atmosphère confinée, ayant une humidité relative d'environ 75% : cette atmosphère confinée est chargée d'ICV libéré par un morceau de pellicule 3c, également disposé dans cette cavité, en présence de thioacétamide libérant des dérivés soufrés; à l'issue du

test, on procède à une évaluation visuelle de la corrosion de la surface du plot; le degré de dégradation indique l'efficacité anti-corrosion de la pellicule de protection à l'égard du cuivre constituant le plot.

5 Le plot en cuivre protégé par un coupon de 160 cm<sup>2</sup> de pellicule 3c présente, après 48 heures de test, un léger changement de couleur sur environ 10% de la surface; il s'agit d'une teinte dorée sur le pourtour du plot, ce qui montre qu'il n'y a pas corrosion.

10 Le même test a été réalisé, à titre de comparaison, en utilisant une pellicule "témoin" 3d: il s'agit d'une pellicule identique à 3c, hormis le fait qu'elle ne contient pas d'ICV; les 100 g de mélange 3a ont été remplacés, lors de la fabrication du pré-mélange, par 100 g de charge minérale à base de carbonate de calcium.

15 A l'issue du test, le plot protégé par la pellicule témoin 3d présente un changement très important de couleur sur 100% de sa surface de contact avec l'atmosphère confinée; il s'agit d'une teinte dorée à rougeâtre intense qui traduit une corrosion importante.

#### EXEMPLE 4

20 En vue de la préparation d'un ICV, 50 g de benzoate d'ammonium, 25 g de benzotriazole et 25 g d'o-nitrobenzoate de dicyclohexylamine sont mélangés puis micronisés dans un microniseur à jet d'air pour donner 100 g de mélange poudreux homogène désigné par 4a et ayant une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 15 µm.

25 Dans une cuve chauffante munie d'une agitation tournante et raclante, 226 g de la cire d'abeille identifiée dans le tableau A sont fondus à 70°C, puis 100 g de poudre 4a sont incorporés dans la masse fondu et soigneusement dispersés.

30 On ajoute 2 g d'agent anti-UV (commercialisé sous la marque TINUWIN 622 LD par Ciba Geigy) et 2 g d'agent

antioxydant - inhibiteur de dégradation (commercialisé sous la marque CHIMASSORB 944 LD par Ciba Geigy).

La dispersion est réalisée sous agitation à une vitesse comprise entre 300 à 500 tours/minute, pendant 5 10 minutes.

Les 330 g de prémélange 4b ainsi obtenu sont déversés pour refroidissement sur une écaillouse de laboratoire maintenue à 10°C, puis découpés en écailles de dimension comprise entre 0,5 et 10 mm.

10 300 g de prémélange 4b sous forme d'écailles sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ( $d=0,925 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité IF=20 g/10 minutes), le mélange ainsi obtenu étant injecté à 160°C dans le moule refroidi à 40°C d'une machine 15 de type Battenfeld Plus 250 commercialisée par la société Battenfeld; on obtient ainsi des plaquettes désignées par 4c, incolores, translucides, de dimensions 50 x 60 x 2 mm, utilisées pour la protection anticorrosion de l'argent.

20 Ces plaquettes sont emballées dans un film de polyéthylène neutre, conjointement avec la pièce en argent, par exemple un bijou à protéger. Grâce à l'ICV qui se dégage des plaquettes 4c, le noircissement de l'argent, caractéristique du vieillissement de ce matériau, est évité.

25

#### EXEMPLE 5

En vue de la préparation d'un ICV, 45 g de benzotriazole, 45 g de benzoate d'ammonium et 10 g de sorbate de potassium sont mélangés puis micronisés dans un microniseur à jet d'air pour donner 100 g de mélange poudreux homogène désigné par 5a et ayant une granulométrie moyenne comprise entre 1 et 15  $\mu\text{m}$ .

30 35 Dans une cuve chauffante munie d'une agitation tournante et raclante, 226 g de l'ester phosphorique d'alcools gras C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub> identifié dans le tableau A sont fondus à 90°C, puis 100 g de poudre 5a sont incorporés dans

la masse fondu et soigneusement dispersés.

On ajoute 2 g d'agent anti-UV (commercialisé sous la marque TINUVIN 622 LD par Ciba Geigy), 2 g d'agent antioxydant - inhibiteur de dégradation (commercialisé sous la marque CHIMASSORB 944 LD par Ciba Geigy) et 3 g de pigment bleu Colour Index PB 15 (pigment phtalocyanine).

La dispersion est réalisée sous agitation à une vitesse comprise entre 300 à 600 tours/minute, pendant 5 minutes.

Les 333 g de prémélange 5b ainsi obtenu sont déversés pour refroidissement sur une écailleuse de laboratoire maintenue à 15°C, puis découpés en écailles de dimension comprise entre 0,5 et 10 mm.

300 g de prémélange 5b sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ( $d=0,920 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité  $IF=2 \text{ g/10 minutes}$ ) et la masse ainsi obtenue est extrudée à 140°C et en une minute dans une extrudeuse-filmeuse monovis, ce qui fournit une pellicule tubulaire d'emballage désignée par 5c, bleu transparent, de  $90\pm10 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

Grâce à sa teneur en ICV, cette pellicule 5c est efficace contre la corrosion de pièces en aluminium emballées dans cette pellicule.

Les propriétés anticorrosion de la pellicule 5c ont été testées sur des plots en alliage d'aluminium de nuance 5052 dans la nomenclature ISO, en utilisant un test répondant à la norme suisse SN 289 650 qui comprend un essai aux agents chlorés.

Ce test consiste à disposer un plot en alliage d'aluminium jouant le rôle de pièce d'essai dans une atmosphère humide confinée, chargée d'une quantité connue d'eau de Javel susceptible de libérer du chlore gazeux corrosif en présence de la pellicule d'emballage 5c à partir de laquelle sont libérées les vapeurs de l'ICV y contenu; le degré de dégradation de la pièce après un maintien dans

cette atmosphère pendant 24 heures et à une température de 40°C caractérise l'efficacité de la pellicule 5c contre la corrosion par le chlore du matériau constituant le plot.

5 A l'issue du test, c'est-à-dire après 24 heures, la surface du plot en aluminium protégée par un coupon de 160 cm<sup>2</sup> de pellicule 5c ne présente aucun changement de couleur, ni aucun ternissement.

10 Le même test a été réalisé, à titre de comparaison, en utilisant une pellicule "témoin" 5d: il s'agit d'une pellicule identique en tous points à la pellicule 5c, hormis le fait qu'elle ne contient pas d'ICV: les 100 g de mélange 5a ont en effet été remplacés, lors de la fabrication du pré-mélange de substitution au pré-mélange 5b, par 100 g de charge minérale totalement inefficace dans l'usage recherché, à base de carbonate de calcium.

15 A l'issue du même temps de test, le plot protégé par la pellicule témoin 5d présente des piqûres blanches et un ternissement sur l'ensemble de la surface de contact avec l'atmosphère confinée.

20

#### EXEMPLE 6

25 En vue de la préparation d'un ICV, 300 g de pré-mélange 1b selon l'exemple 1 sont mélangés à froid et d'une manière homogène avec 5,7 kg de polyéthylène basse densité ( $d=0.920 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité IF=2 g/10 minutes) et l'ensemble est extrudé à 140°C et en une minute dans une extrudeuse-filmeuse monovis, ce qui fournit une pellicule tubulaire transparente, de couleur jaune, de  $150\pm10 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

30 Cette pellicule est étirée avec un taux d'étirage de 2,5 selon les deux directions orthogonales du plan, avant d'être refroidie en vue d'une utilisation ultérieure comme pellicule d'emballage pour la protection contre la corrosion des métaux ferreux. Elle est désignée par 6c.

35 300 g de pré-mélange 1b sont mélangés à froid et

d'une manière homogène avec 5,7 kg de copolymère éthylène/propylène à 5% d'éthylène ( $d=0,895 \text{ g/cm}^3$  et indice de fluidité  $IF=4 \text{ g/10 minutes}$  - valeur à  $230^\circ\text{C}$ ) et l'ensemble est extrudé à travers trois filières plates 5 disposées comme décrit dans le Brevet français FR 2 142 752 dans une extrudeuse monovis à  $180^\circ\text{C}$  en une minute, ce qui permet d'obtenir une plaque alvéolaire jaune ayant la 10 constitution du carton ondulé, de 3,5 mm d'épaisseur totale, et dont la masse surfacique est de  $800 \text{ g/m}^2$ ; cette plaque est efficace contre la corrosion des métaux ferreux.

On lui fait subir un traitement de surface classique de type corona (traitement par plasma gazeux) sur les deux faces, afin de faciliter un collage ultérieur. Elle est enduite d'une colle solide à température ambiante, à base 15 d'un copolymère éthylène/ester acrylique (teneur en ester acrylique de 15%, indice de fluidité  $IF=4 \text{ g/10 minutes}$ ).

Cette plaque est désignée par 6d.

A partir de la pellicule 6c et de la plaque 6d, on fabrique, par la technique de thermoformage et de la façon 20 indiquée ci-après, un emballage ou conditionnement pour des pièces métalliques sensibles à la corrosion.

On fait comporter à la plaque 6d un ensemble de trous en ayant recours à un dispositif de perçage multi-trous.

Les trous ainsi obtenus, de forme conique, ont un diamètre de moins de 1 mm et sont espacés les uns des autres 25 d'environ 1 cm.

Une de ces pièce métalliques est positionnée sur la plaque 6d, placée dans une machine de pelliplaquage de 30 marque MECASKIN 53M commercialisée par la société SDMF.

Le film 6c, immobilisé dans un cadre serre-flan situé au-dessus de la plaque 6d, est chauffé pendant 12 secondes à  $90-95^\circ\text{C}$  à l'aide de panneaux radiants. Une fois détendu, puis retenu, il est plaqué et moulé sur la pièce 35 à protéger, déposée sur la plaque 6d, à l'aide d'un vide

partiel de 680 à 720 mm Hg, assuré pendant environ 5 secondes.

Le vide pénètre entre les deux matériaux 6c et 6d à travers les trous réalisés dans la plaque 6d. Durant cette 5 opération, le film 6c et la plaque 6d sont collés sur une surface de contact.

La cavité ainsi formée dans laquelle est logée la 10 pièces métallique contient des vapeurs d'ICV libérées à partir de la pellicule et de la plaque, même si cette cavité communique avec l'atmosphère extérieure par l'intermédiaire 15 des trous comportés dans la plaque ; la fuite des inhibiteurs depuis l'intérieur de la cavité est limitée dans une proportion considérable, grâce à l'effet de sas joué par la structure alvéolaire de la plaque. L'ensemble de conditionnement est efficace lors d'un stockage prolongé de deux ans de la pièce métallique.

REVENDICATIONS

1. Composition ou prémélange à base d'inhibiteurs de corrosion volatils, caractérisée par le fait qu'elle comporte une quantité efficace d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C, ce grâce à quoi la libération des inhibiteurs de corrosion volatils au moment de la formation de la composition ou prémélange est limitée au maximum.

5 2. Composition ou prémélange selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comprend de 1 à 80%, de préférence de 20 à 60% en poids d'au moins un inhibiteur de corrosion volatile et de 20 à 99%, de préférence de 40 à 80% d'au moins un agent structurant constitué par une substance solide ou pâteuse dont le point de fusion est de 40 à 110°C, de préférence de 50 à 90°C.

10 3. Composition ou prémélange selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que l'agent structurant ou pâteux est choisi dans le groupe comprenant 20 ceux comprenant les composés aliphatiques et/ou résineux, solides ou pâteux, à bas point de fusion compris entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.

25 4. Composition ou prémélange selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que l'agent structurant solide ou pâteux est choisi dans le groupe de ceux comprenant les composés aliphatiques, mono- ou polyfonctionnels, linéaires et/ou peu ramifiés avec des chaînes hydrocarbonées ayant au moins 10 atomes de carbone.

30 5. Composition ou prémélange selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant:

- les acides mono- ou dicarboxyliques, éventuellement oxydés, saturés ou insaturés, leurs esters et leurs sels,
- les acides phosphoriques, sulfoniques et phosphoniques, leurs esters avec les alcools et leurs sels

de métaux alcalins, alcalino-terreux, de zinc, d'aluminium et/ou d'amines organiques,

5 - les composés cycliques ou acycliques du groupe comprenant les lactones, les cétones, les aldéhydes, les amides et les acétals,

10 - les alcools supérieurs, primaires ou secondaires, cycliques ou acycliques, éventuellement polyalcoxylés, à chaîne hydrocarbonée ayant au moins 10 atomes de carbone,

- les hydrocarbures aliphatiques linéaires et/ou peu ramifiés, notamment les paraffines et les isoparaffines,

15 - les polyoléfines et leurs copolymères à faibles masses moléculaires de 3000 à 20000 g/mole,

- les polyglycols, notamment les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de 2000 à 10000 g/mole.

15 6. Composition ou prémélange selon la revendication 4, caractérisée par le fait que l'agent structurant est choisi dans le groupe comprenant les composés résineux ayant une structure polymérique et/ou cyclique et pouvant contenir, en proportion minoritaire, des dérivés aromatiques et des terpènes cycliques.

20 7. Composition ou prémélange selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'agent structurant est choisi dans le groupe de ceux identifiés dans le tableau A ci-après et dont certains sont des cires d'origine naturelle ou synthétique:

TABLEAU A

Origine de l'agent structurant	Nature chimique majoritaire de l'agent structurant	Nom de l'agent structurant	Point de fusion (°C)	Densité à 25°C ASTM D 1298	Indice de pénétration à 25°C ASTM D 1321
Naturelle	Ester (cirotate de myricyle)	Carnauba	83-86	0,995	---
	Ester (palmitate de myricyle)	Cire d'abeilles	62-65	0,955	---
Minérale	Hydrocarbures paraffiniques (mélange)	Paraffine	50-60	0,900	15
	Hydrocarbures isoparaffiniques et naphténiques	Micro-cristalline	69	0,930	29
Synthétique	Polyéthylène	Cire de polyéthylène	88	0,930	6,5
	Hydrocarbures isoparaffiniques oxydés	Micro-cristalline oxydée	85	---	13
	Ester phosphorique d'alcools gras C <sub>16</sub> /C <sub>18</sub>	---	83-89	0,998	---
	Polyéthylèneglycol	Polyéthylène-glycol 4000	57-59	1,112/99°C	---

8. Composition ou prémélange selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un inhibiteur de corrosion volatil choisi dans le groupe comprenant:

- les dérivés azotés et notamment, d'une part, les amines aliphatiques, aromatiques, acycliques ou cycliques dont la dicyclohéxylamine, la cyclohéxylamine, la morpholine, la diisopropylamine et la benzylamine, leurs sels organiques dont les benzoates, carbamates, laurates, caprylates, succinates ou minéraux dont les nitrites, nitrates, carbonates, phosphates, phosphites et, d'autre part, les hétérocycles dont l'imidazole et ses dérivés, les triazoles et leurs dérivés, ainsi que l'hexaméthylène-tétramine,

- les dérivés oxydo azotés dont les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux de l'acide nitreux et - les dérivés benzoïques de ces métaux tels que le

benzoate de sodium.

9. Emballage à base de polymères caractérisé par le fait qu'il se présente sous la forme de pellicules souples ou rigides, éventuellement rétractables, ou d'autres éléments dont notamment des fils, des tubes éventuellement mis en forme, et des plaques, éventuellement alvéolaires, à partir desquels il est possible de constituer un conditionnement, l'un au moins des composants de cet emballage étant constitué par l'une des compositions ou prémlanges selon l'une des revendications 1 à 8, ledit emballage étant préparé à partir desdites compositions ou prémlanges et d'au moins un polymère qui entre pour au moins 50% en poids dans sa constitution et qui peut être choisi parmi ceux du groupe comprenant :

- les polyoléfines dont les polyéthylènes, le polypropylène, le polybutène et leurs copolymères avec un ou plusieurs monomères insaturés dont l'acétate de vinyle, l'acide acrylique et ses esters avec des alcools à courte chaîne carbonée,

- le polychlorure de vinyle et ses copolymères, les copolymères acryliques et leurs dérivés, et

- les polyamides, les polystyrènes, les polycarbonates, les polyesters, les polyuréthanes, les caoutchoucs dont le caoutchouc naturel, le styrène-butadiène et le polychloroprène.

10. Emballage selon la revendication 9, caractérisé par le fait qu'il est constitué par des pellicules simples ou par des assemblages de plusieurs éléments, ces assemblages étant effectués par mise en oeuvre de tout procédé approprié dont lagrafage, le sertissage, le thermoformage, le pelliplaque ou la fabrication des blisters.

11. Utilisation des emballages selon l'une des revendications 9 et 10 pour la protection des pièces métalliques contre la corrosion.